

筑波大・化 頼津 典夫、相川 小春、守橋 健二

Theoretical investigation on hole transfer between different molecules

(Univ. of Tsukuba) Norio Tomotsu, Koharu Aikawa, Kenji Morihashi

[序]

有機 EL は数種の分子層を積層して陰極および陽極に電圧をかけることにより電子と正孔がそれぞれの電子輸送層・正孔輸送層を通過し、発光層で結合する。層内の同一分子間の電子移動および層間での異分子間の電子移動が有機 EL の高効率化には重要な因子となる。二分子間の電子移動においては結晶構造が明確な分子において多くの研究例があるが、結晶をとらない分子や、異分子間の電子移動についてはいまだ研究が行われていない。

本研究では、Wu ら[1]が開発した制約密度汎関数理論(Constrained DFT (以下 C-DFT)) を用いて Alq₃ または正孔輸送材 (以下 HT、具体的には BCP, CBP, NPD) の一方に正孔を置いた 2 分子の計算を行い、Marcus の理論に基づいた正孔移動速度を算出し、考察した。

[計算]

GAUSSIAN09 を用い、B3LYP/6-31G* で fac 体 tris(8-hydroxyquinolato)aluminium (以下 fAlq₃), mer 体 tris(8-hydroxyquinolato)aluminium (以下 mAlq₃), BCP, CBP, α-NPD, の各分子の中性分子とカチオン分子の安定構造を求めた。Fig-1 に BCP, CBP, α-NPD, の中性分子(黒)とカチオン分子(青)の構造を示す。

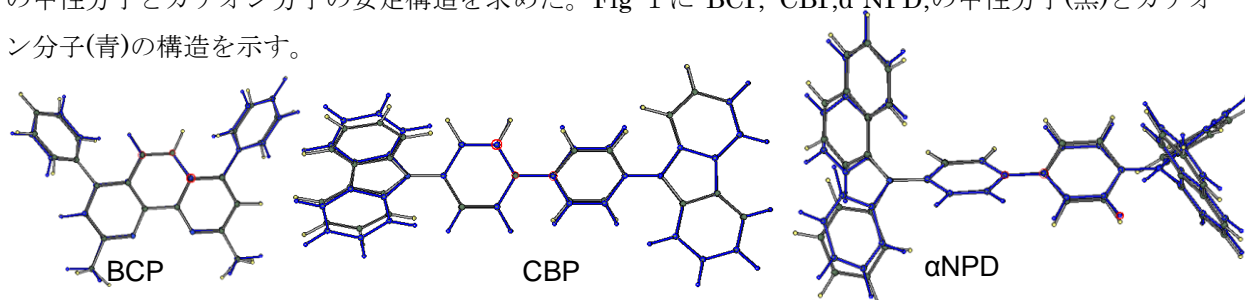
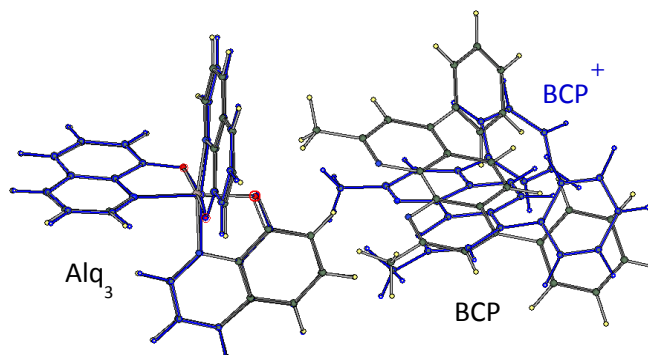


Fig-1 正孔輸送材の分子構造、青色はカチオン構造

2 分子の配座は中性分子またはカチオン分子の構造を固定し、いくつかの配座を初期構造とし、最安定構造を求めた。Fig-2 に mAlq₃ と BCP の構造を示す。黒の分子構造は mAlq₃⁺ と CBP (始状態)、青の分子構造は mAlq₃ と CBP⁺、(終状態)の安定構造である。CBP, α-NPD と mAlq₃ の構造も同様にして求めた。

Fig-1 mAlq₃⁺と BCP の始状態(黒) と終状態(青)

更に構造異性体である fAlq₃ についても CBP, α-NPD, BCP との構造を最適化し、得られた構造の C-DFT 計算を当研究室が開発した DFT 計算ソフトを用い[2]、B3LYP/6-31G で行い、電子状態から

Marcus 理論を用いて速度定数を求めた。

[結果と考察]

計算で得られた Marcus パラメータと速度定数を Table-1 にまとめた。Alq₃⁺ + HT → Alq₃ + HT⁺ の反応を正方向、その反対を逆反応とした。

Table-1 正方向の移動速度

	mAlq3-BCP	mAlq3-CBP	mAlq3-NPD	fAlq3-BCP	fAlq3-CBP	fAlq3-NPD
エネルギー差 kJ/mol	23	9	58	24	50	120
活性化エネルギー kJ/mol	34	10	137	29	186	6086
正移動の速度定数 s ⁻¹	1.91E+08	9.72E+12	1.73E-12	2.16E+09	1.20E-18	0.00E+00
逆移動の速度定数 s ⁻¹	3.32E+12	2.68E+09	4.17E-41	5.23E+13	1.90E-31	0.00E+00

BCP は正逆ともに移動速度が大きく、特に逆反応の方が速いという結果を得た。Fig-3 に fAlq₃ と BCP との電子移動の際の Corresponding Orbitals を示した。

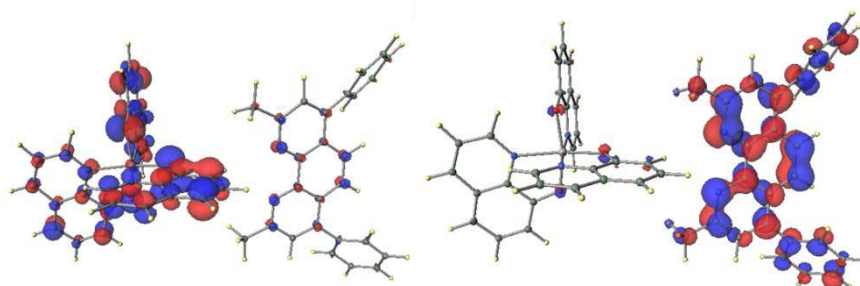


Fig-3 fAlq₃ と BCP の正孔輸送における移動前後の Corresponding Orbitals

CBP も同様な傾向を示しているが、正逆反応の速度定数の大きさは BCP の場合と反対になっている。更に fAlq₃ に対しては移動速度が低下している。Fig-4 に fAlq₃ と CBP の正孔移動前後の構造と Corresponding Orbitals を示した。mAlq₃ と fAlq₃ では配座が異なり、Alq₃ に CBP が接近して安定構造を取る際に fAlq₃ は mAlq₃ に比べ、接近しにくいのために、軌道の相互作用が起きにくくなっていると考えられる。

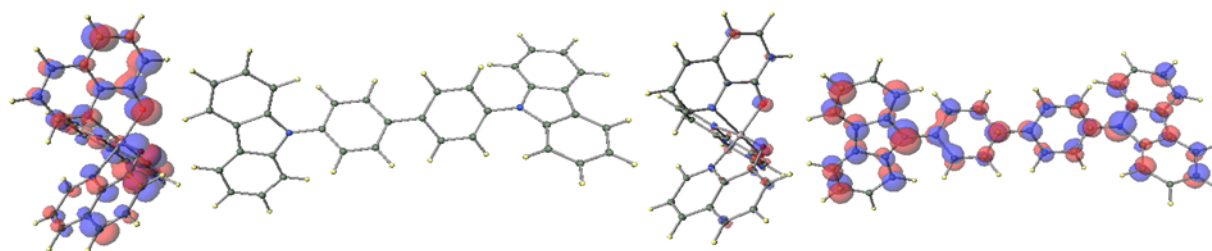


Fig-4 fAlq₃ と CBP の正孔輸送における移動前後の Corresponding Orbitals

これに対し生成系のエネルギーが反応系のエネルギーよりかなり大きな NPD は正方向も逆方向も活性化エネルギーが高く、正孔の移動はほとんど起こらないと考えられる。

[参考文献]

[1] Q. Wu, T. Van Voorhis, Phys. Rev. A 72, 024502 (2005).

[2] T. Ogawa, M. Sumita, Y. Shimodo, K. Morihashi, Chem. Phys. Lett., 511, 219 (2011).